REMARKS

This is a full and timely response to the outstanding non-final Office Action mailed November 2, 2005 (Paper No. 103005). Upon entry of this response, claims 46-50 are pending in the application. In this response, claim 46 and 50 have been amended. Applicants respectfully requests that the amendments being filed herewith be entered and request that there be reconsideration of all pending claims.

1. Rejection of Claims 48 and 49 under 35 U.S.C. §112, Second Paragraph

Claims 48 and 49 have been rejected under 35 U.S.C. §112, second paragraph, as being indefinite for failing to particularly point out and distinctly claim the subject matter which Applicants regard as their invention. The Office Action states that:

> Specifically, the language within lines 4 and 5 of claim 48 is unclear with respect to what is being reacted. The language "reacting a compound obtained by reacting a compound (eb) with a compound (fb) and further reacting with a compound (i)", is confusing, because it cannot be determined what is being initially reacted with the "obtained" compound, since compound (i) is claimed as being "further" reacted. In other words, there appears to be too many occurrences of "reacting."
> (Office Action, p. 2)

Independent claim 48 is amended to further clarify the subject matter which Applicants regard as their invention. Applicants respectfully submit that the amendment overcomes the rejection of claims 48 and 49, and requests that the rejection be withdrawn.

2. Rejection of Claims 46 and 47 under 35 U.S.C. §103

Claims 46 and 47 have been rejected under §103(a) as allegedly obvious over *Barron* (U.S.4,067,844) or *Zwiener* (U.S. 5,364,955). Applicant respectfully traverses the rejection of claims 46 and 47. It is well established at law that, for a proper rejection of a claim under 35 U.S.C. §103 as being obvious based upon a combination of references, the cited combination of

references must disclose, teach, or suggest, either implicitly, all elements/features/steps of the claim at issue. *See, e.g., In re Dow Chemical*, 5 U.S.P.Q.2d 1529, 1531 (Fed. Cir. 1988); *In re Keller*, 208 U.S.P.Q.2d 871, 881 (C.C.P.A. 1981).

a. Claim 46

The Office Action takes the position that "the respective processes [of *Barron* and *Zwiener*] yield the same product and the only difference amounts to changing the sequence of steps in a multi-step process, and is has been held that such a modification is obvious where an unexpected result is not obtained." (Office Action, p. 3, section 4.) As will be explained in more detail below, Applicants respectfully disagree with this characterization of the references as yielding the same product as claims 46 and 47.

1) *Barron* and *Zwiener* Produce a Side Reaction

As argued in the last Office Action, both *Barron* and *Zwiener* disclose that a prepolymer is produced in step (2) of their respective processes. Applicants also argued that because a prepolymer is produced a side reaction such as dimerization and trimerization of urethane prepolymer inevitably occurs, so that a product produced by *Barron* or *Zwiener* has high molecule and high viscosity. (See Response filed Aug. 3, 2005, p. 8). In contrast, the process of claim 46 dispenses with the step of producing a prepolymer, and a product of claim 46 has low viscosity. Thus, the process of claim 46 differs in a non-obvious way from the processes disclosed in *Barron* and *Zwiener*.

The outstanding Office Action stated that Applicants' arguments about side reactions were unsubstantiated opinion, since no evidence or logical rationale was provided to support Applicants' position. (Office Action, p. 4.) Applicants provide herein both logical rationale and experimental data supporting Applicants' position with regard to side reactions.

In a reaction process like *Barron* and *Zweiner,* when a polyisocyanate is reacted with a polyol, a prepolymer is produced. If this reaction progresses ideally, the NCO terminated prepolymer (basic unit) is obtained with reaction of two polyisocyanate molecules and one polyol molecule. However, as shown by experimental data in Appendix A-1 , a dimer (double unit) and trimer (triple unit) which has twice or three times of molecular weight are also produced by side reactions, due to both polyisocyanate and polyol being multi-functional compounds. Accordingly, the final prepolymer product contains a large amount of high weight molecule.

This is evidenced by the experimental data presented in Appendices A and B. Appendix A is a Japanese language article from a 1996 issue of "Adhesion Technology Japan", and Appendix B is the English translation of Table 3-18. Dimerization and trimerization in prepolymer production are clearly seen in the data of Appendix A/B, which will now be explained in detail. Table 3.18 shows the GPC (Gel Permeation Chromatography) charts of the prepolymer, with various isocyanate group contents which have been obtained using the same polyol (molecular weight 3000 of PPG) and polyisocyanate (polymeric MDI). In the Table, "iso monomer" means isocyanate monomer, "iso dimer" means dimer of isocyanate, "iso trimer" means trimer of isocyanate, "iso tetramer" means tetramer of isocyanate, "basic unit" means monomer or basic unit (prepolymer), "pre dimer" means dimer (double unit) of prepolymer, and "pre trimer" means trimer (triple unit) of prepolymer.

In the Table, chart (a) shows the prepolymer (15% isocyanate group content) which is obtained by 2:1 reaction with NCO group of polyisocyanate and OH group of polyol. Even in such prepolymer prepared at the theoretical reacting ratio, peak (7) of "pre dimer (double unit)" is observed. Further, as the isocyanate group content in the prepolymer is decreased from 15% to

6% the content of "pre dimer (double unit)" (7) and "pre trimer (triple unit)" (8) is increased. In any case where isocyanate group content is 15%, 9% or 6%, the dimer and/or trimer exist in the prepolymer product.

In other words, the side reaction, that is, production of dimerization and trimerization, ***inevitably*** occurs in producing a prepolymer by reacting a polyisocyanate with a polyol. Accordingly, an actual pre-polymer composition has higher molecule weight and higher viscosity than those of the ideal basic unit. Also, the final product or resin compositions, which use the prepared prepolymer as raw materials, have high viscosity. As is apparent from the above, the occurrence of side reactions is already known, and is supported by Appendix A/B.

The process of claim 46 therefore differs in a non-obvious way from the processes disclosed in *Barron* and *Zwiener.* Accordingly, a *prima facie* case establishing an obviousness rejection under *Ex parte Rubin* has not been made. For at least these reasons, claim 46 is not obvious over *Barron* or *Zwiener*, and the rejection should be withdrawn.

2) *Barron* and *Zwiener* Produce a Different Product than Claim 46

As argued in the last Office Action, according to the process disclosed in *Barron* and *Zwiener*, the urethane polymer has a hydrolysable silyl group and a NCO group in the terminal. On the other hand, the product of claim 46 has a hydrolysable silyl group and an OH group in the terminal. (See Response filed Aug. 3, 2005, pp. 8-9.) Thus, the products of *Barron* and *Zwiener* are different from the product of claim 46.

The outstanding Office Action stated that "applicants' arguments are largely based upon the position that the instant products have an OH group in the terminal; however, applicants' claims are not so limited. There is no requirement that such a terminal OH group exists or be produced." (Office Action, p. 4.) Applicants provide herein a logical rationale supporting Applicants' position.

Considering the process of the reaction, it is clear to one of ordinary skill in the art that the product by the process of claim 46 necessarily contains hydrolysable silyl group terminated polymer, and may in some circumstances contain OH group terminated polymer. However, applicants do not limit the product of claim 46 to the products having a terminal OH group. Applicants' reference to the "OH group" in the last response was made to emphasize the difference from *Barron* and *Zwiener*. The final product of claim 46 is hydrolysable silyl group terminated polymer, and if all ends of polyol do not react, the product may have a terminal OH group. That is simply an issue of possibility or probability.

Specifically, the process of Claim 46 comprises (1) obtaining a silicon compound (product (N)) having an active hydrogen being reactive with a isocyanate group, (2) reacting the product (N) with a compound (G) having an NCO group to obtain a silicon compound (product (O)) having a NCO group, and (3) reacting the product (O) with a compound having an OH group. The final product is hydrolysable silyl group terminated polymer. and if all ends of polyol do not react, the product may have a terminal OH group. See Appendix C.

In contrast, reactions in the references are different from the present invention. The process of *Barron* comprises the steps of (1) obtaining an aminosilane, (2) reacting a polyol compound with a polyisocyanate compound to produce a urethane prepolymer, and (3) reacting the aminosilane with the urethane prepolymer. (Col. 2, lines 59-66 and Col. lines 37-50.) The final product contains components of higher molecule weights and has hydrolysable silyl group, but it cannot possibly have a terminal OH group. See Appendix E.

Further, the process of *Zwiener* comprises the steps of (1) reacting a polyol compound with a polyisocyanate compound to produce a urethane prepolymer, (2) obtaining an aminosilane, and (3) reacting the amino silane with the urethane prepolymer (Examples 5 and 8).

The final product contains components of higher molecule weights and has hydrolysable silyl group, but cannot possibly have a terminal OH group. See Appendix F.

In summary, none of the cited references disclose, teach, or suggest the product of claim 46.

b. Claim 47

Since independent claim 46 is allowable, Applicants respectfully submit that claim 47 is allowable for at least the reason that it depends from an allowable claim. *In re Fine*, 837 F.2d 1071, 5 U.S.P.Q. 2d 1596, 1598 (Fed. Cir. 1988). Therefore, Applicants respectfully request that the rejection of claim 47 be withdrawn.

3. Rejection of Claim 50 under 35 U.S.C. §103

Claim 50 has been rejected under §103(a) as allegedly obvious over *Krafcik* (U.S. 5,614,604). Applicants respectfully submit that the claim amendments made herein overcome the objection. It is well established at law that, for a proper rejection of a claim under 35 U.S.C. §103 as being obvious based upon a combination of references, the cited combination of references must disclose, teach, or suggest, either implicitly, all elements/features/steps of the claim at issue. *See, e.g., In re Dow Chemical*, 5 U.S.P.Q.2d 1529, 1531 (Fed. Cir. 1988); *In re Keller*, 208 U.S.P.Q.2d 871, 881 (C.C.P.A. 1981).

1) *Krafcik* Produces a Side Reaction

In a reaction process like *Krafcik*, when a polyisocyanate is reacted with a polyol, a prepolymer is produced. If this reaction progresses ideally, the NCO terminated prepolymer (basic unit) is obtained with reaction of two polyisocyanate molecules and one polyol molecule. However, as shown by experimental data in Appendix A-1, a dimer (double unit) and trimer (triple unit) which has twice or three times of molecular weight are also produced by side

reactions, due to both polyisocyanate and polyol being multi-functional compounds. Accordingly, the final prepolymer product contains a large amount of high weight molecule.

This is evidenced by the experimental data presented in Appendices A and B, introduced above. In Table 3-18 of Appendix A/B, chart (a) shows the prepolymer (15% isocyanate group content) which is obtained by 2:1 reaction with NCO group of polyisocyanate and OH group of polyol. Even in such prepolymer prepared at the theoretical reacting ratio, peak (7) of "pre dimer (double unit)" is observed. Further, as the isocyanate group content in the prepolymer is decreased from 15% to 6% the content of "pre dimer (double unit)" (7) and "pre trimer (triple unit)" (8) is increased. In any case where isocyanate group content is 15%, 9% or 6%, the dimer and/or trimer exist in the prepolymer product.

In other words, the side reaction, that is, production of dimerization and trimerization, ***inevitably*** occurs in producing a prepolymer by reacting a polyisocyanate with a polyol. Accordingly, an actual pre-polymer composition has higher molecule weight and higher viscosity than those of the ideal basic unit. Also, the final product or resin compositions, which use the prepared prepolymer as raw materials, have high viscosity. As is apparent from the above, the occurrence of side reactions is already known, and is supported by Appendix A/B.

Because a prepolymer is produced a side reaction such as dimerization and trimerization of urethane prepolymer inevitably occurs, so that a product produced by *Krafcik* has high molecule weight and high viscosity. In contrast, the process of claim 50 dispenses with the step of producing a prepolymer, and a product of claim 50 has low viscosity. Thus, the process of claim 50 differs in a non-obvious way from the processes disclosed in *Krafcik.* Accordingly, a *prima facie* case establishing an obviousness rejection under *Ex parte Rubin* has not been made.

For at least these reasons, claim 50 is not obvious over *Krafcik*, and the rejection should be withdrawn.

2) *Krafcik* Produces a Product without a Terminal OH Group

As argued in the last Office Action, according to the process disclosed in *Krafcik*, the terminal of the polymer of *Krafcik* is hydrolysable silyl group, or an alkyl group connected with a urethane linkage, and the hydrolyzed silyl group is hydrolyzed with water. In contrast, the terminal of the product of claim 50 is a hydrolysable silyl group and an OH group. (See Response filed Aug. 3, 2005, pp. 8-9). Thus, the product of *Krafcik* is different from the product of claim 50.

The outstanding Office Action stated that "applicants' arguments are largely based upon the position that the instant products have an OH group in the terminal; however, applicants' claims are not so limited. There is no requirement that such a terminal OH group exists or be produced." (Office Action, p. 4.) Applicants provide herein a logical rationale supporting Applicants' position.

Considering the process of the reaction, it is clear to one of ordinary skill in the art that the product by the process of claim 50 necessarily contains hydrolysable silyl group terminated polymer, and may in some circumstances contain OH group terminated polymer. However, Applicants do not limit the product of claim 50 to the products having a terminal OH group. Applicants' reference to the "OH group" in the last response was made to emphasize the difference from *Krafcik*. The final product of claim 50 is hydrolysable silyl group terminated polymer, and if all ends of polyol do not react, the product may have a terminal OH group. This is simply an issue of possibility or probability.

In contrast, reactions in the references are different from the present invention. The process of *Krafcik* comprises the steps of (1) producing a urethane prepolymer, (2) reacting an

NCO group of the urethane prepolymer with an alcohol and an aminosilane, and (3) charging water (Col. 5, line 31 to Col. 6, line 9). The final product has no terminal OH group. The final product contains components of higher molecule weights and has hydrolysable silyl group, but it cannot possibly have a terminal OH group. See Appendix G. In summary, *Krafcik* does not disclose, teach, or suggest the product of claim 50.

3) Amended Claim 50 Produces a Moisture Curable Product

Applicants argued in the last response that the product of claim 50 differs from the product of *Krafcik* in that *Krafcik* is directed to a polyurethane dispersion, while the product of claim 50 is directed to a moisture curable product. The outstanding Office Action indicated that Applicants' argument "does not distinguish the claim from the prior art. Nothing in applicants' claim requires the product to be moisture curable...The claim is open to virtually any step or modification." (Office Action, p. 5, section 8.)

Claim 50 has been amended to recite "A process for the preparation of ***moisture curable*** urethane resins... " Therefore, even if Applicants' claimed process was analogous to changing a sequence of steps, Applicants' claimed process produces unexpected results. Therefore, a *prima facie* case establishing an obviousness rejection under *Ex parte Rubin* has not been made. For at least these reasons, claim 50 is not obvious over *Krafcik*, and the rejection should be withdrawn.

CONCLUSION

Applicants respectfully request that all outstanding objections and rejections be withdrawn and that this application and presently pending claims 46-50 be allowed to issue. If the Examiner has any questions or comments regarding Applicants' response, the Examiner is encouraged to telephone Applicants' undersigned counsel.

Respectfully submitted,

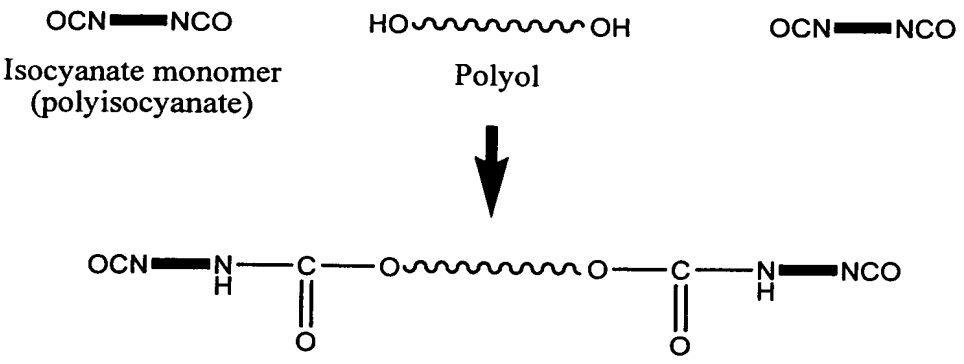
THOMAS, KAYDEN, HORSTEMEYER & RISLEY, L.L.P.

By: _____
Karen G. Hazzah, Reg. No. 48,472

100 Galleria Parkway, NW
Suite 1750
Atlanta, Georgia 30339-5948
Tel: (770) 933-9500
Fax: (770) 951-0933

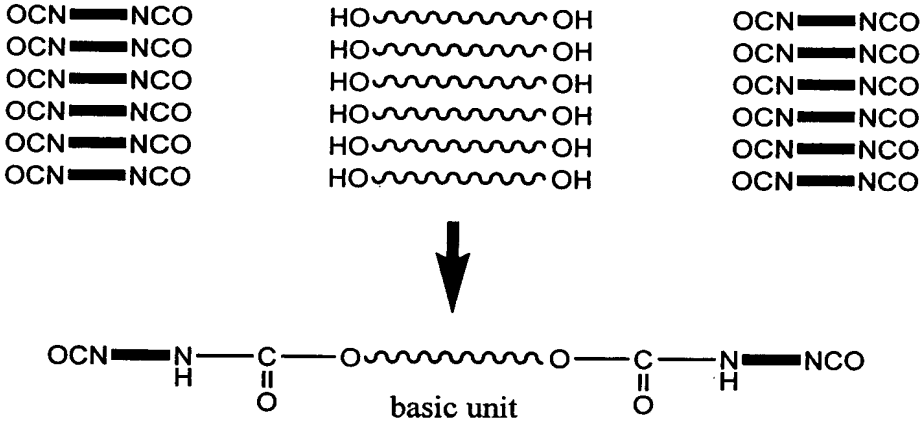
Appendix A-1

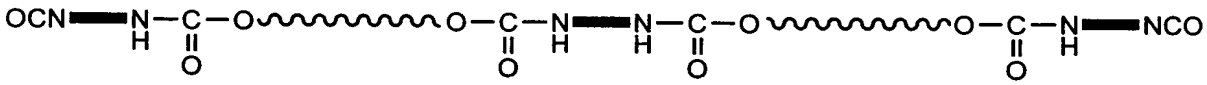
Ideal Reaction [NCO : OH = 2 : 1]



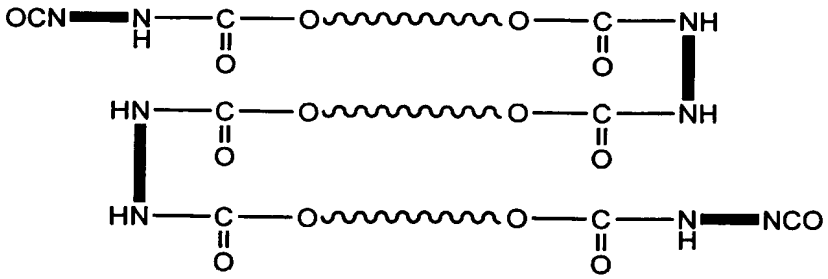
NCO terminated urethane prepolymer
(basic unit)

Side Reaction (Actual Reaction) [NCO : OH = 2 : 1]





Dimer (double unit)



Trimer
(triple unit)

Appendix A

編集後記

大阪では，天神祭前後が最も暑いというのが定説。今年もまた冷夏かと思わせた夏の入りも，土用を過ぎた頃から連日の猛暑，天神祭も本来の暑さのなかでの「コンチキチ」と，やっと夏らしさのなかで高校野球のシーズン到来。

本号は，粘着および粘着加工品について特集しました。粘着剤および粘着加工品のメーカーのベテランの方に原稿をお願いいたしました。ちょっと話題の親展性はがきについても取り上げてみました。粘着テープの試験法についての解説も含まれていて，これ一冊でユーザーの方々に粘着製品の概略を理解していただけると思っています。

この特集号が発行されるころには，秋風が吹いているかも知れません。でも景気はホットに上昇してほしいものです。(1995. 7. 30)　(三刀基郷)

読者の皆様へ!!

「接着の技術」をより身近なものにして頂くために，ご意見やご意見を是非お寄せ下さい。

次号は1月に特集「土木工事と接着」を予定致しております。ご期待下さい。

接着の技術誌　Vol. 15 No. 2 1995　平成7年9月30日発行

編集人　二刀基郷
発行人　江田孝
発行所　日本接着学会
〒556 大阪市浪速区日本橋1丁目2番20号 コア日本橋2階
TEL 06(634)7561　振替口座 大阪2-118465番
FAX 06(634)7563
振替口座　住友銀行伝法北口支店（普通）246756
関西支部（発行所と同所在地）
関東支部
〒160 東京都新宿区西新宿3-1-2
オークラビル6階 TEL 03(5322)3703
FAX 03(5322)3632
中部支部
〒460 名古屋市中区栄2-17-22
中部科学技術センター内 TEL (052)(231)3670
印刷　昭和堂印刷所　(禁・無断転載)

ISSN 0289—8225
CODEN SGIJE7
通巻40号

接着の技術

特集：ウレタン系接着剤

Vol.15 No.3 1996　発行：日本接着学会

3.3 一液湿気硬化型ウレタン系接着剤

浜田黎佐*

はじめに

ウレタン系接着剤は合板・木材・金属・プラスチック等の接着にと幅広い用途で使用されその生産量にここ10年で約2倍の33700t/年の伸びを示している。ウレタン系接着剤はテーダーメイドの接着剤と言われポリウレタンがウレタン結合・尿素結合等のハードセグメントとエステル結合・エーテル結合等のソフトセグメントの組合わせからなりこの組合わせが多種多様にできるからである。又ウレタン系接着剤はイソシアネート基が高い反応性と極性を有し各種活性水素化合物の選定による骨格の変化，官能基数，分枝点間分子量（図3.19）の選択により巾広い接着設計ができる特徴を持っている。接着剤の使用形態としては1液型，2液型接着剤が有り又無溶剤形，溶剤形，水性形，ホットメルト形に分類される。今回はこの中から一液型湿気硬化型ウレタン系接着剤の特徴とその設計，使用例について述べる。

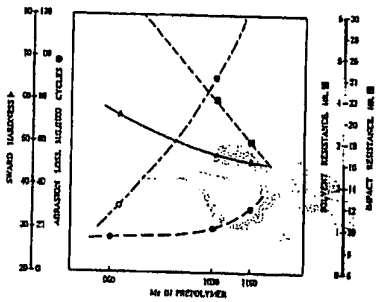


図3.19　湿気硬化型ポリエーテルウレタン塗料の物性とプレポリマーの平均分子量/分枝点の関係[1]

* コニシ㈱大阪研究所　研究開発第6部
大阪市鶴見区鶴見4-7-9　〒538

3.3.1 一液湿気硬化型ウレタン系接着剤の特長

1）優れた作業性

一液型であるため使用前の計量・混合の手間が省かれ混合不良の不安がない。

2）自動化が可能

一液型であるため機械混合が不要のため自動化設備が簡素化される。

3）優れた安全性

溶剤の使用量の少なく又エポキシ系接着剤に比べアミン硬化剤によるアレルギー性も少なく作業者への安全性が高い。又設計により無溶剤型にできるため火災の危険性を少なくできる。

4）広範囲の被着体に接着が可能，高い接着性能

エポキシ系接着剤に比べて，耐久性，耐疲労性，耐衝撃性に優れた性質を示す。表3.12にその特性を示す。

表3.12　湿気硬化型ポリウレタン，アミン硬化エポキシ，アミン硬化弾性エポキシの接着剤フィルムの弾性の比較[2]

Adhesive	Temperature	Diameter of the Pin, mm			
		70	45	30	20
1	23	+	+	−	nt
	75	+	−	nt	nt
	X	−	nt	nt	nt
2	23	+	+	+	−
	75	+	+	+	−
	X	+	−	nt	nt
3	23	+	+	+	+
	75	+	+	+	+
	X	+	+	+	+

Elasticity of the Adhesive Films at Various Temperatures.
1 −epoxide adhesive with amine hardener
2 −elastified epoxide adhesive with amine hardener
3 −moisture-curable PU adhesive
+ −no cracks
− −cracked
nt −not tested
X −50 cycles (−30 and +40℃)

示す。

5）低温での硬化性に優れる

エポキシ系接着剤に比べて低温での硬化を速く設計できる。

3.3.2 一液湿気硬化型ウレタン系接着剤の原料と主成分

ウレタンプレポリマー一液湿気硬化型ウレタン系接着剤の一般的配合組成を表3.13に示す。

ウレタンプレポリマーの合成はポリオール（表3.14に示す）とモノマージイソシアネート（表3.15に示す）をイソシアネートに過剰で反応させ末端イソシアネート化することによりつくられる。一液湿気硬化型ウレタン系接着剤の物性及び接着に関係するポリオールとしては性能，コストのバランスよりポリエーテル型ポリオールが主に使用されている。モノマージイソシアネートとしては主に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）とトリレンジイソシアネート（TDI）が主な原料として使用されている。モノマージイソシアネートは，毒性が強く使用に当ってはその毒性に充分注意しなければならない。勿論イソシアネートの構造により蒸気圧が異なるので，一概にいえないがジイソシアネートモノマーの使用に当っては安全基準に適合した作業環境を作らなければならない。接着剤の主原料に供されるウレタンプレポリマーはプレポリマー化されており蒸気圧がほとんど0の状態で使用されている。

表3.13　一液湿気硬化型ウレタン系接着剤の一般的配合組成

種　類	使用目的	配合（例）
ウレタンプレポリマー	接着剤の物性 接着性	末端NCO形　ポリエーテルプレポリマー 末端NCO形　ポリエステルプレポリマー
充填剤	増量，補強効果 粘性改良　膨張収縮調節	炭酸カルシウム，タルク，クレー，無水ケイ酸 塩ビゾル
可塑剤	物性改良　作業性付与	フタル酸エステル，塩化パラフィン，オイル
助剤溶媒	粘度調整	炭化水素系溶剤
その他添加	接着性付与	シランカップリング剤，チタンカップリング剤
硬化触媒	硬化速度調整	有機金属（スズ，鉛）第3級アミン化合物

表3.14　接着剤用ポリオール原料

OH系原料	成　分　名
低分子量ポリオール	EG, DEG, DPG, 1.4-BD, 1.6-HD, NPG, TMP, 3-MPD, DMP, HEA
ポリエーテルポリオール	ポリエチレングリコール（PEG） ポリオキシプロピレングリコール（PPG） EO/PO共重合体 ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMEG）
ポリエステルポリオール	ポリβ-メチル-δ-バレロラクトン（P-β-MVL） ポリカプロラクトン（PCL） ジオール/二塩基酸からのポリエステル ジオール：EG, DEG, DPG, 1,4-BD, 1,6-HD, NPG 二塩基酸：AA, AZA, SA, IPA, TPA
その他	ひまし油，液状ポリブタジェン，エポキシ樹脂，ポリカーボネートジオール，アクリルポリオール，ネオプレンなど活性水素化合物，シリコンポリオール

EG：エチレングリコール
DEG：ジエチレングリコール
DPG：ジプロピレングリコール
1.4-BD：1.4-ブタンジオール
1.6-HD：1.6-ヘキサンジオール
NPG：ネオペンチルグリコール
TMP：トリメチロールプロパン
MPD：3-メチルペンタンジオール
HEA：ヒドロキシエチルアクリレート
EO/PO：エチレンオキシド/プロピレンオキシド
AA：アジピン酸
AZA：アゼライン酸
SA：セバチン酸
IPA：イソフタル酸
TPA：テレフタル酸

表3.15 接着剤用イソシアネート原料[4]

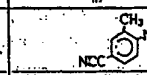
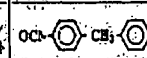
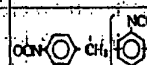
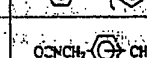
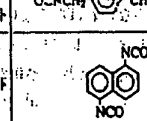
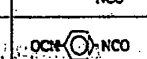
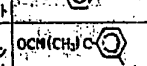
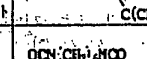
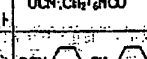
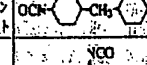
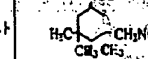
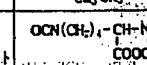
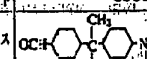
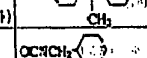
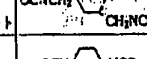
名称	構造	分子量	粘度	凝固(融)点	蒸気圧mmHg
TDI トリレンジイソシアネート		174	3	11.5~13.5 (T-80)	10^{-2}/20℃ (T-80)
MDI 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート		250	固体	37~38	10^{-4}/25℃
ポリメリックMDI			100~450		10^{-4}/25℃以下
XDI キシリレンジイソシアネート		188	4		(BP 151℃/0.8 mmHg)
NDI ナフチレンジイソシアネート		210	固体	128~130	5/167℃
PPDI パラフェニレンジイソシアネート		160	固体 (1/at100℃)	74~75	(BP 260℃/1 mmHg)
TMXDI テトラメチルキシリレンジイソシアネート		244			
HDI ヘキサメチレンジイソシアネート		168	26	−67	10^{-3}/25℃
HMDI ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート		262	29	10~15	7×10^{-4}/25℃
IPDI イソホロンジイソシアネート		223	15	−60	7×10^{-4}/20℃
LDI リジンジイソシアネート		212			
IPC イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)		264	固体	45~65	
水添XDI 水添キシリレンジイソシアネート		194	6	−50	(BP 110℃/0.7 mmHg)
CHPI シクロヘキシルジイソシアネート		165	固体 (13/at165℃)	58~82	(BP 260℃/1 mmHg)
TODI トリジンジイソシアネート		264			

表3.16 プレポリマーの構造と硬さ

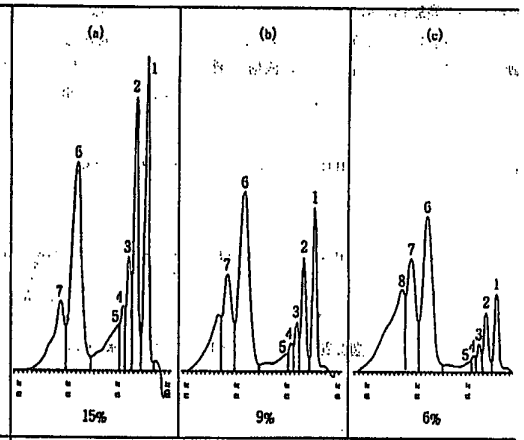
構造	軟い		硬い
イソシアネート	脂肪族系	⟷	芳香族系
ポリオール	ジオール	⟷	トリオール
ポリオール	エーテル系	⟷	芳香族系
ウレタン基濃度	低	⟷	高
架橋密度	低	⟷	高
分子量	長	⟷	短

表3.17 原料ポリオールとウレタンプレポリマーの性状について

	ジオール	トリオール
皮膜	軟質な皮膜(線状ポリマー)	硬質なポリマー(分枝ポリマー)
分子量	【設定NCO%固定】 PPG鎖長 小 ⟷ 大	
	皮膜物性 硬 ⟷ 軟	
	粘度 高 ⟷ 低	
	未反応ジイソシアネート 少 ⟷ 多	
NCO/OH	NCO/OH比 2	
	プレポリマー分子量 4量体 ⟷ 3量体	
	粘度 高 ⟷ 低	
	未反応ジイソシアネート 少 ⟷ 多	

表3.18 イソシアネート基含有率のプレポリマー分子量に及ぼす影響

GPCチャート 移動相;THF 流速;1ml/min



	(a)	(b)	(c)
イソシアネート基含有率	15%	9%	6%
ピークNo. (組成)	ポリスチレン換算分子量		
8 (遊離体)	−	5760	6000
7 (◆)	4310	4310	4450
6 (基本ユニット)	2550	2560	2640
5	−	−	−
4 (4量体)	529	541	565
3 (3量体)	446	456	476
2 (2量体)	361	368	383
1 (単量体)	253	259	271
数平均分子量	567	890	1402
重量平均分子量	1657	2910	4549
粘度 mPa·s (25℃)	8900	13000	15800

*PPG(分子量3000)/ポリメリックMDI系プレポリマ

モノマージイソシアネートは芳香族と脂肪族系があり芳香族系はポリオールとの反応が速く凝集力も大きいが硬化物は黄変しやすい。脂肪族系はポリオールとの反応は遅く硬化物の凝集力も小さいが黄変は無い。

ポリオールは官能基数と分子量が使用に当ってのポイントであり官能基数が高いと接着剤硬化物の凝集力は上がるが引裂に弱くなる。逆に低いと硬化物の伸度は大きくなるが凝集力は低下する。分子量の大きなポリオールを使用するとガラス転移点の低い柔軟な硬化物が得られるが凝集力は低下する。

プレポリマーの構造と硬さの関係を表3.16に，原料ポリオールとウレタンプレポリマーの性状についてを表3.17に，ゲルパーミエイションクロマトグラフ（GPC）からみたウレタンプレポリマーとはどのようなものなのかを表3.18に示す。

空気中あるいは被着体中の水分と反応し硬化する一液湿気硬化型ウレタン系接着剤の硬化機構を図3.20に示す。

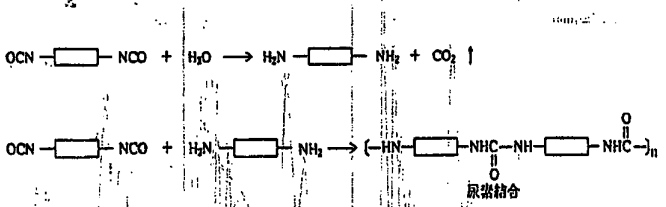


図3.20 ウレタンプレポリマーと水の反応

3.3.3 一液湿気硬化型ウレタン系接着剤の製造方法

一液湿気硬化型ウレタン系接着剤の製造に際し最も重要なことは水分の除去である。特に使用する充填剤に吸着している水分は接着剤の貯蔵安定性を低下させるので製造工程で安全に除去しなければならない。製造方法としては加熱減圧脱水処理した充填剤とベースプレポリマーを2軸ミキサー，プラネタリーミキサー等で混練し仕上げる2段法と予めポリオールと充填剤等を混合加熱減圧脱水後モノマージイソシアネートを加えて反応プレポリマー化してゆく1段法とがある。一般的な製造工程を図3.21に示す。

3.3.4 一液湿気硬化型ウレタン系接着剤の問題点

一液湿気硬化のため充填剤の乾燥はいうまでもなく水分と反応して炭酸ガスの発生を伴い用途により外観を損なう事や接着力の安定化に悪影響を及ぼす。このために発泡抑制対策が必要となる。通常その対策としては脱水剤（モレキュラーシーブ・ケイ酸土・合成ケイ酸塩・無水石膏等）炭酸ガス吸収剤として微粒子生石灰等が使用される。その他ベースプレポリマーのポリオールの組成・イソシアネート基含有率の影響もみのがせない。又架橋システムによる対策も発表されている。図3.22は応用可能な一液湿気硬化ポリウレタンの模式図を示す。B式のNCOブロッキングは通常接着剤には用いられない。これは硬化中にはずれるブロック剤の存在により接着性や凝集力の低下を引き起こしかねないからである。ジアミンの高い加水分解性を利用するため貯蔵安定性を損なわないブロック剤を見つけることが必須条件となる一般的には水にさほど敏感でないC式のエナミン系もしくはD式のオキサゾリジン系を使うことにより直接的であると考えられている。その他例えばエナミン－オキサゾリジンやアルジミン－エナミンの混合系も可能であると考えられている。これらの利用に関してはGet. Pat. DE 3 133 796・CA98 199 971, US Pat. 3 865 791, Shehering Informationsl Data Sheet 1984, Get. Pat. Appl, 2 458 558, 特公昭62-91522，特開平2-283710に紹介されている。

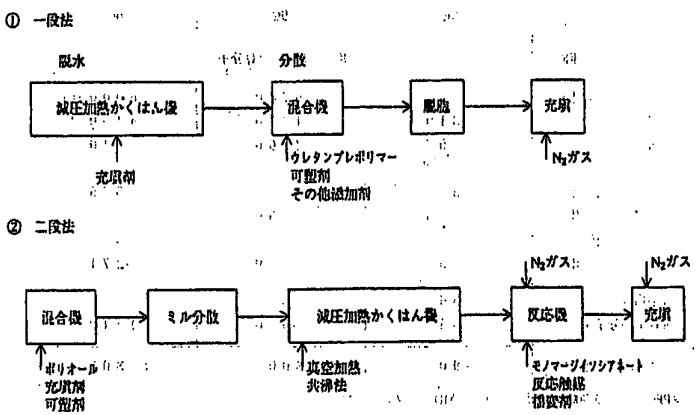


図3.21 一液湿気硬化型ウレタン系接着剤製造工程

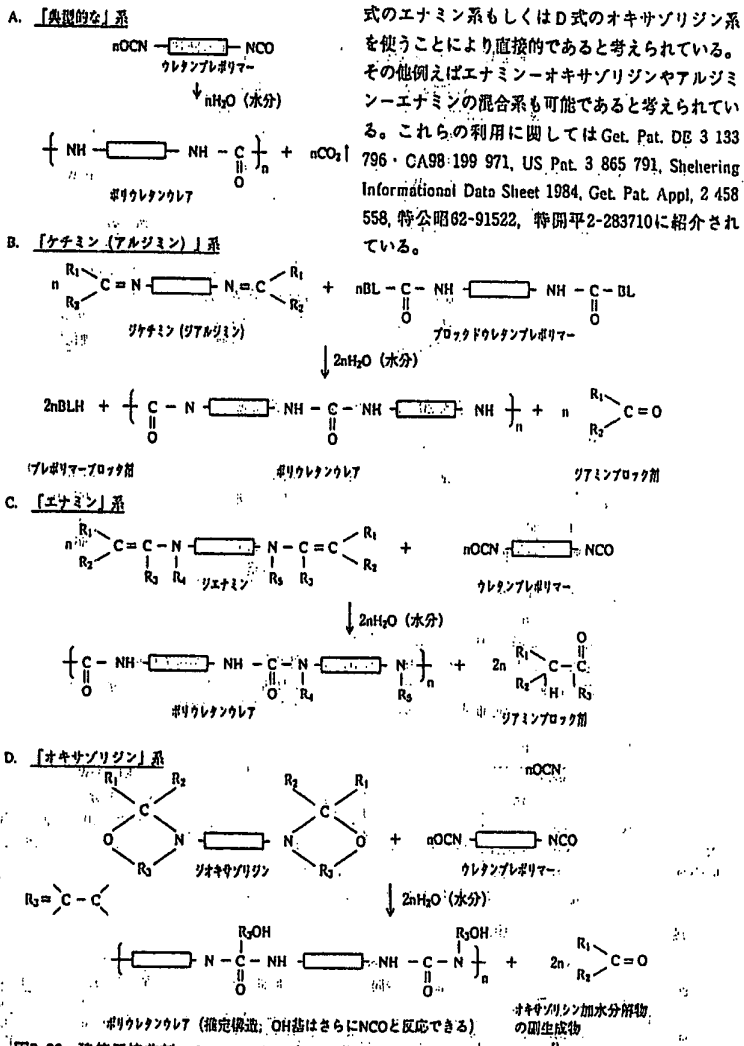


図3.22 建築用接着剤，シーラントに応用可能な湿気硬化型ポリウレタン[1]

□：ウレタンプレポリマー骨格 □：ジアミン骨格 BL：NCOブロック基

3.3.6 一液湿気硬化型ウレタン系接着剤の性能及びアプリケーション

最近米国における VOC (Volatile Organic Compound) 規制にみられる溶剤の排出規制強化や地球環境の汚染問題あるいは国内での消防法改正への対応としての脱溶剤化がさけばれており一液湿気硬化型ウレタン系接着剤もその要求に答えて行かなければならない。

そこで販当商品としてボンド KU909S/W：パネル用ボンド KU-1 パネル接着用ボンド KU810FL/PS を例にとって説明する。その性状を表3.19に示す。

3.3.5.1 性能及びアプリケーション

木質床材直貼りフロアー用接着剤ボンド

表3.19 一液湿気硬化型ウレタン系接着剤の性状

項目	KU909S/W	パネル用 KU-1	KU810FL/PS
外観	乳白色ペースト	黄白色ペースト	灰緑色ペースト
不揮発分 (%)	95以上	100	95以上
粘度 mPa・s (30℃)	14000(S) 11000(W)	100000	17000(S) 12000(W)
比重	1.55±0.1	1.5~1.6	1.5~1.6
消防法/労安性	ナシ/ナシ	ナシ/ナシ	第四類第2石油類/ナシ
塗布方法	クシ目ヘラ	ビード塗布 (カートリッジガン)	ビード塗布 自動及びハンド
用途	木質床材直貼り フロアー用	各種木質構造部材 パネルジョイント用	パーテーション パネル接着用
特長	非危険物型	無溶剤1液型	高速硬化型

表3.20 KU909S/W の接着性能

1．複合木質系フローリングの接着性（平面引張試験）

試験項目 ＼ 試験面(クッション材)	発泡天然ゴム	特殊加工高発泡ポリエチレン	特殊加工低発泡ポリエチレン
常態接着強さ (N/cm²) [kgf/cm²]	16 [1.7]	18 [1.9]	60 [6.2]
耐水接着強さ (N/cm²) [kgf/cm²]	15 [1.6]	14 [1.5]	66 [6.8]
加熱暴露接着強さ (N/cm²) [kgf/cm²]	10 [1.1]	14 [1.5]	66 [6.8]
JIS1類 透せきはく離試験	合格	合格	合格

※被着材：複合木質系フローリング/フレキシブルボード
破断状態：すべてクッション材の破壊
試験条件：●常態接着強さ－常温（20℃×60%RH）で接着，7日間養生
●耐水接着強さ－常温（20℃×60%RH）で接着，7日間養生，20℃の水に7日間浸漬
●加熱暴露接着強さ－常温（20℃×60%RH）で接着，7日間養生，70℃オーブンに30日間放置
〔塗布量：約550g/m²，オープンタイム：5分（20℃）〕

2．貼り合わせ可能時間（平面引張試験）

試験温度湿度 ＼ 接着剤 / オープンタイム	KU909S 15分	30分	45分	60分	90分	KU909W 15分	30分	45分	60分	90分
接着強さ (N/cm²) [kgf/cm²] 10℃×60%RH	－	－	－	－	－	54 [5.6]	54 [5.0]	49 [5.0]	58 [6.0]	56 [5.8]
20℃×60%RH	58 [5.2]	53 [5.5]	44 [4.5]	53 [5.5]	47 [4.8]	50 [5.2]	47 [4.8]	53 [5.5]	48 [4.9]	15 [1.6]
30℃×60%RH	49 [5.0]	47 [4.8]	58 [6.0]	50 [5.2]	24 [2.5]	－	－	－	－	－

※被着材：特殊加工低発泡ポリエチレン裏打ちフローリング/フレキシブルボード

3．接着強さの立ち上がり（平面引張試験）

試験温度湿度 ＼ 接着剤 / オープンタイム	KU909S 12時間	24時間	36時間	48時間	72時間	KU909W 12時間	24時間	36時間	48時間	72時間
接着強さ (N/cm²) [kgf/cm²] 5℃×60%RH	－	－	－	－	－	28 [2.9]	45 [4.6]	50 [5.2]	48 [4.9]	53 [5.5]
20℃×60%RH	22 [2.3]	47 [4.8]	50 [5.2]	49 [5.0]	51 [5.3]	44 [4.5]	50 [5.2]	48 [4.9]	53 [5.5]	54 [5.6]
30℃×60%RH	37 [3.8]	55 [5.7]	53 [5.5]	52 [5.4]	51 [5.3]	－	－	－	－	－

※被着材：特殊加工低発泡ポリエチレン裏打ちフローリング/フレキシブルボード

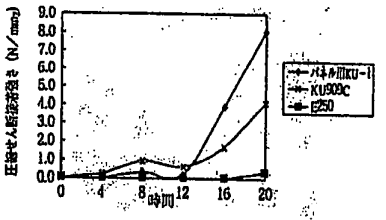


図3.23 0℃に於ける圧縮せん断接着強さ(米マツ)

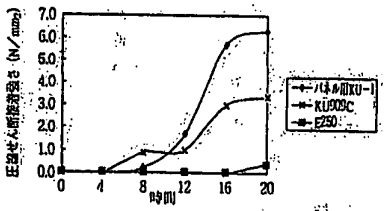


図3.24 5℃に於ける圧縮せん断接着強さ(米マツ)

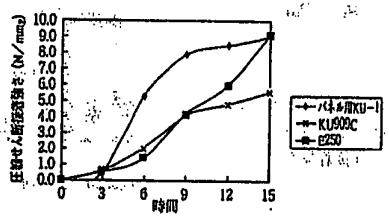
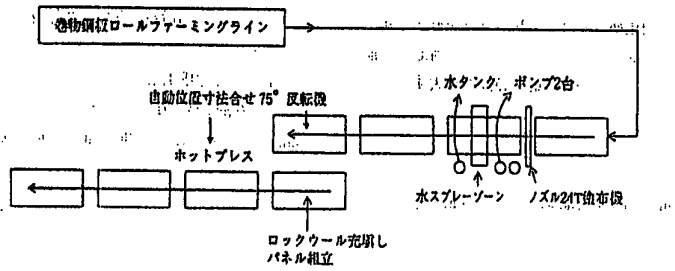


図3.25 23℃に於ける圧縮せん断接着強さ（米マツ）



鋼板 0.75m/m PVC化成鋼板
ロックウール 50t×100w×1,250L m/m

接着剤塗布量	ビード塗付25mmピッチで250g／m²
水散布	約30g／m²
プレス条件	70℃ 2分 0.1kg／cm²
ラインスピード	1枚塗付7.5秒

図3.26 KU810FL/PS によるパネル製造概要

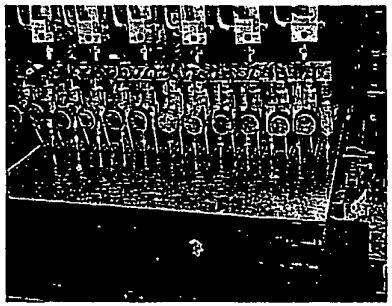


図3.27 自動ガンによるビード塗布

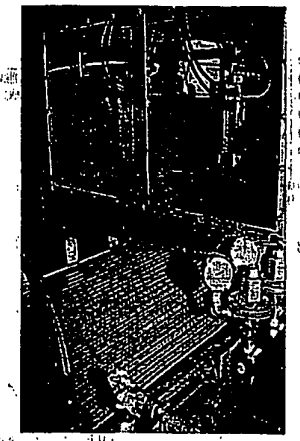


図3.28 接着剤への水スプレーゾーン

KU909S/Wの接着試験のデータを表3.20に木質構造用接着剤パネルボンドKU-1とエポキシ系接着剤ボンドE250との温度別立上り接着強度の比較を図3.23~3.25に示す。

又自動塗布方式でのKU810FL/PSのパネル製造概要例を図3.26~3.28に示す。

おわりに

一液湿気硬化型ウレタン系接着剤は速硬化・無発泡型の開発や他の樹脂との複合化により新しい機能を与える事により今後更に応用範囲が拡大すると思われる。

文献

1) Poryuretanes Chemistry and Technology Part I, P326.

2) Janusz Kozakiewicz, Adhesion (GBR) 13, 114-141 (1989).

3) "ポリウレタン樹脂ハンドブック", 岩田敬治編 (日刊工業新聞社).

4) 永田, (三洋化成工業㈱), 産業技術研究会セミナー 昭和63年9月12日 (東京).

5) Janusz Kozakiewicz, Adhesion (GBR) 13, 114-141 (1989).

3.4 反応型二液ウレタン接着剤

堀 照夫*

はじめに

ポリウレタン (PU) 接着剤は約50年前にバイエル社がDesmodur/Desmocollとして上市して以来，イソシアネート化合物の多岐にわたる反応性，樹脂物性の多様性をはじめ優れた諸特性により年々その用途を広げてきた。今では，プラスチック・皮革・ゴム・繊維・木材・金属等に広く使用されており，その生産量も約3.3万tと言われている。PU接着剤がこのような多岐にわたる基材に幅広く用いられているのは，イソシアネート基が高い反応性と極性を有し，各種活性水素化合物の特性を活かした幅広い接着剤設計，ウレタン結合や尿素結合のもつ高い凝集力と基材表面への物理的結合性による接着力の向上，耐水・耐薬品性などの化学的性質に優れている点に加え，常温に近い温度でも硬化が可能なことによる。

反応型二液PU接着剤は，一液型と比べると，配合の手間・配合液のポットライフの問題はあるものの，接着信頼性の点からは優位であり，アプリケーター類の充実もありPU接着剤の主流を占めている。中でもその最大の用途は，食品包装用ラミネート分野であり，全PU接着剤使用量の約1/2を占めている[1]。

3.4.1 反応型二液PU接着剤の基本組成

PU接着剤と言えばもちろん分子中にイソシアネート (NCO) 基と水酸 (OH) 基から得られるウレタン (-NHCOO-) 結合を有する接着剤と定義されるが，広義にはNCO化合物より誘導されるすべての接着剤を言うこともある。反応型二液PU接着剤では，アミン末端のポリウレタン樹脂をエポキシ基を持つ化合物で硬化するタイプ (アルコール溶剤系としてプリントラミ等の分野で実用化されている。) やカルボン酸基含有ポリウレタン樹脂をカルボジイミド化合物やオキサゾリン化合物[2]等で硬化することも検討されているが，基本的には分子中に複数の活性水素基 (通常はOH基) を有する化合物—主剤—と，NCO基を有する化合物—硬化剤—を，無溶剤のまま，あるいは溶剤に溶解して，あるいは水性化して用いる。さらに，用途に応じ無機充填剤や安定剤・触媒・接着性付与剤等添加剤を併用することも多い。

3.4.1.1 活性水素化合物

活性水素化合物にはアミンやカルボン酸・活性メチレン基をもつものもあるが，通常PU接着剤に使用される原料の大部分はOH系化合物である。表3.21に代表的な原料をあげる。反応型二液PU接着剤では，これらの化合物は主剤としてそのまま用いる場合とジイソシアネートで変性し，分子量や凝集力を調整して用いる場合とがある (図3.29)。

$$n\,HO\text{-}R\text{-}OH + (n-1)\,OCN\text{-}R'\text{-}NCO \rightarrow HO\text{-}(\text{-}R\text{-}OOCHN\text{-}R'\text{-}NHCOO\text{-})_{n-1}\text{-}R\text{-}OH$$

図3.29 ジオールのジイソシアネートによる変性

3.4.1.2 イソシアネート原料

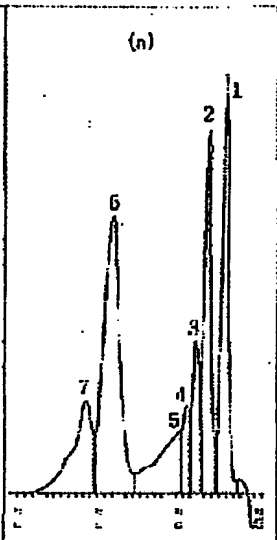
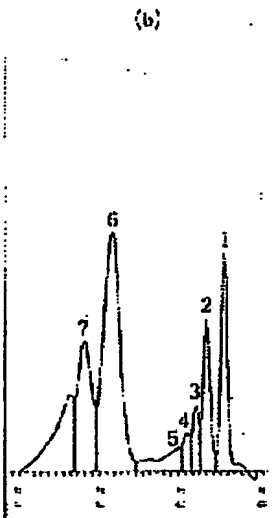
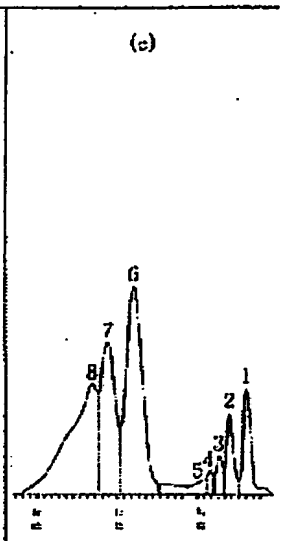
PU接着剤の製造によく用いられるジイソシアネート類を表3.22にあげる。反応型二液PU接着剤の硬化剤として用いられる場合には，これらジイソシアネート類は，アダクト体・ビューレット体・トリマー体・プレポリマー体等に変性し，抽出あるいは薄膜蒸留等の手段で未反応のジイソシアネートモノマーを除去して使用される。変性の目的は，蒸気圧の低下・官能基数やNCO含有量，粘度等の調整にある。表3.23に各種硬化剤の構造をあげるが，ポリメリックMDIやDesmodur RF等の蒸気圧が低い

* 武田薬品工業㈱化学品事業部 化学品第1研究室
大阪市淀川区十三本町2-17-85 〒532

Appendix B

Translation

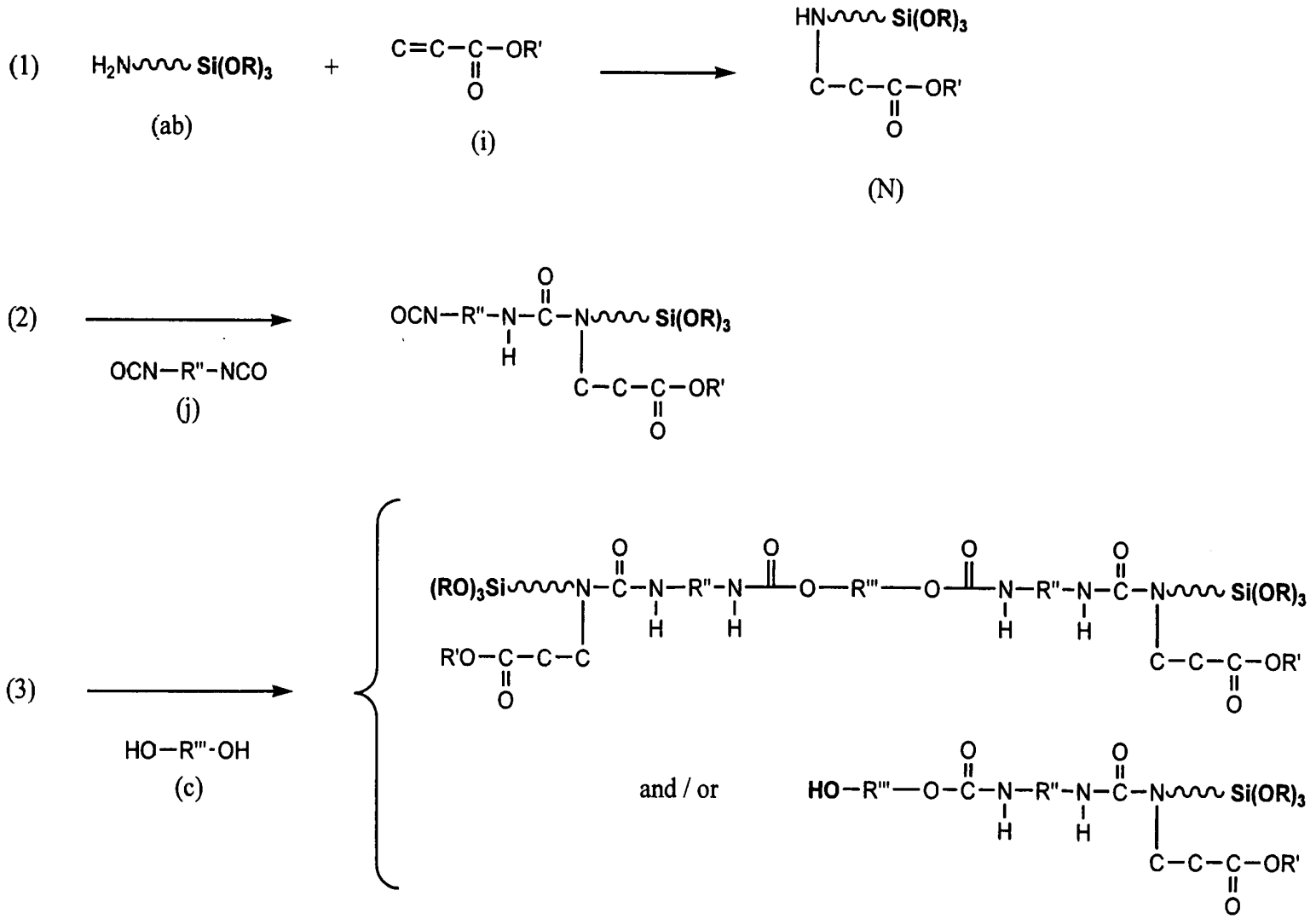
Table 3.18 Effect of Isocyante Group Content On Molecular Weight Of Prepolymer

GPC chart Mobile phase:THF Flow rate:1ml/min			
Isocyanate group content	15%	9%	6%
Peak No.(composition)	Molecular weight converted with polystyrene		
8 pre trimer	—	5760	6000
7 pre dimer	4310	4310	4450
6 Basic unit	2550	2560	2640
5	—	—	—
4 iso tetramer	529	541	565
3 iso trimer	446	456	476
2 iso dimer	361	368	383
1 iso monomer	253	259	271
Number average molecular weight	567	690	1402
Weight average molecular weight	1657	2910	4549
Viscosity mPa·s [25℃]	5900	13000	15800

* Polymeric MDI prepolymer

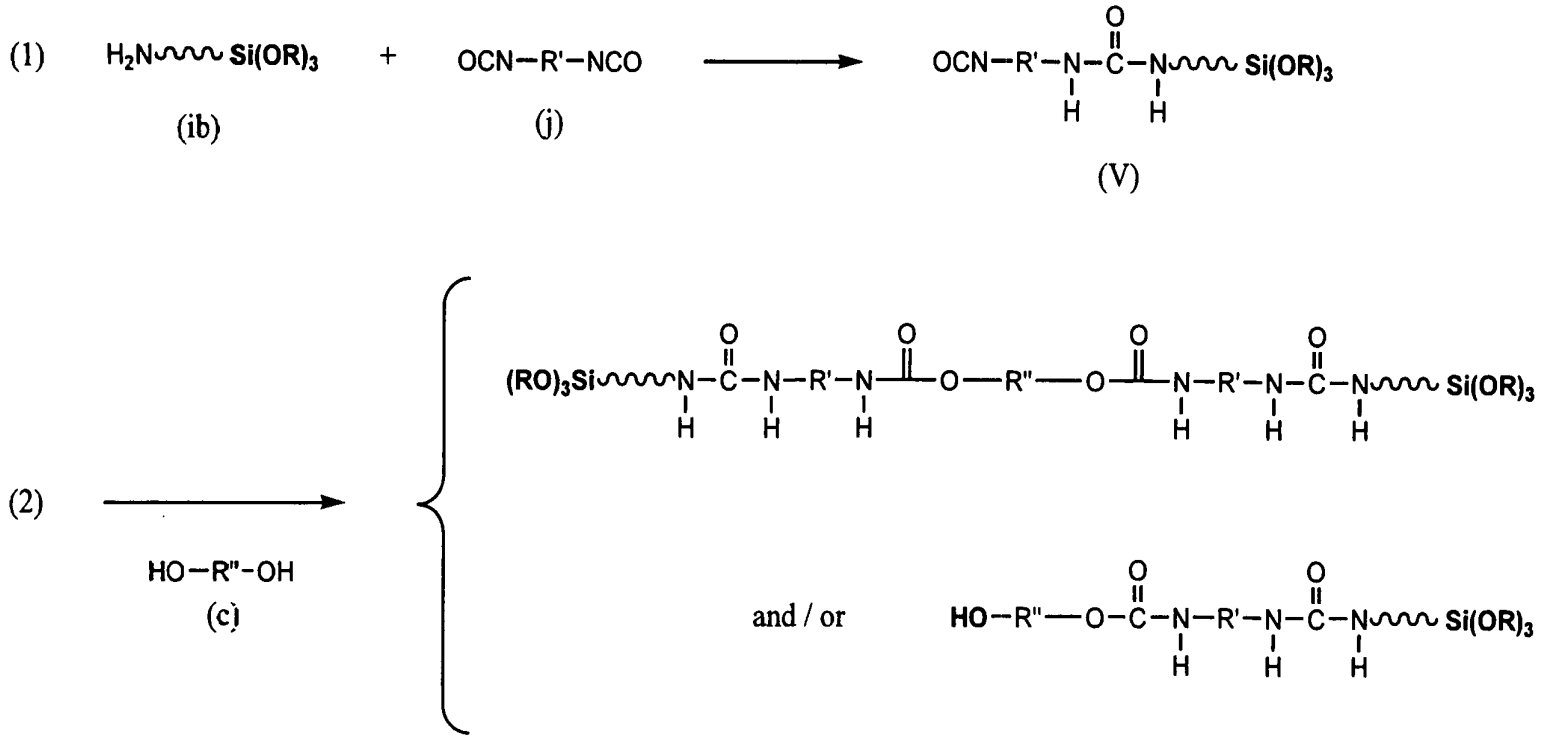
Appendix C

Claim 46



Appendix D

Claim 50



Appendix E

Barron

(1) $H_2N\sim Si(OR_1)_3$ + $H_2C{=}C(R_2)-C(=O)-OR_4$ → $HN\sim Si(OR_1)_3$, $H_3C-C(R_2)(C(=O)-OR_4)$

(in thecase of R_3 is $-C(=O)OR_4$)

(2) $OCN-\blacksquare-NCO$ + $HO\sim OH$

→ Prepolymer {

$OCN-\blacksquare-N(H)-C(=O)-O\sim O-C(=O)-N(H)-\blacksquare-NCO$ basic unit

$OCN-\blacksquare-N(H)-C(=O)-O\sim O-C(=O)-N(H)-\blacksquare-N(H)-C(=O)-O\sim O-C(=O)-N(H)-\blacksquare-NCO$ double unit

$OCN-\blacksquare-N(H)-C(=O)-O\sim O-C(=O)-N(H)-\blacksquare-N(H)-C(=O)-O\sim O-C(=O)-N(H)-\blacksquare-N(H)-C(=O)-O\sim O-C(=O)-N(H)-\blacksquare-NCO$ triple unit

(3) $HN\sim Si(OR_1)_3$, $H_3C-C(R_2)(C(=O)-OR_4)$ + Prepolymer

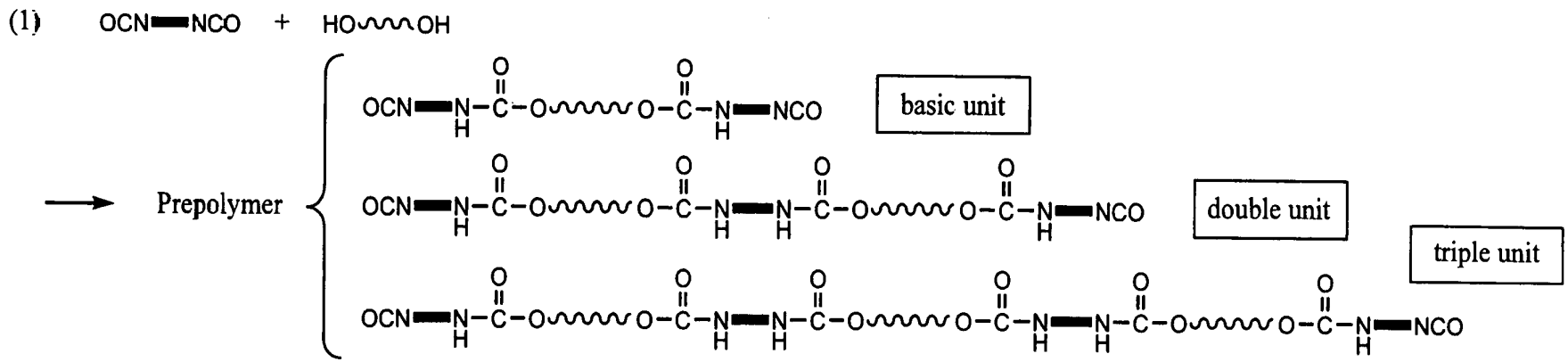
→ {

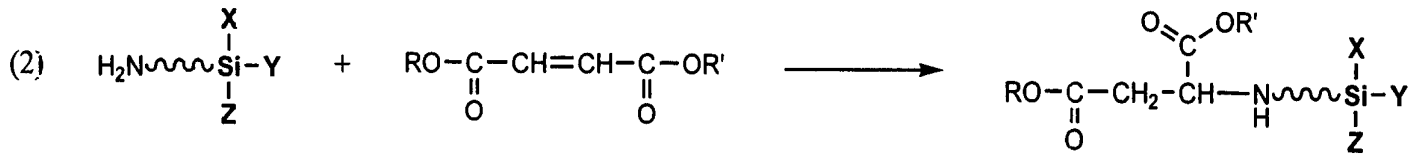
$(R_1O)_3Si\sim N(C(=O)-N(H)-\blacksquare-N(H)-C(=O)-O\sim)(R_4O-C(=O)-C(R_2)(CH_3))$ { basic unit, double unit, triple unit } $\sim O-C(=O)-N(H)-\blacksquare-N(H)-C(=O)-N(\sim Si(OR_1)_3)(H_3C-C(R_2)(C(=O)-OR_4))$

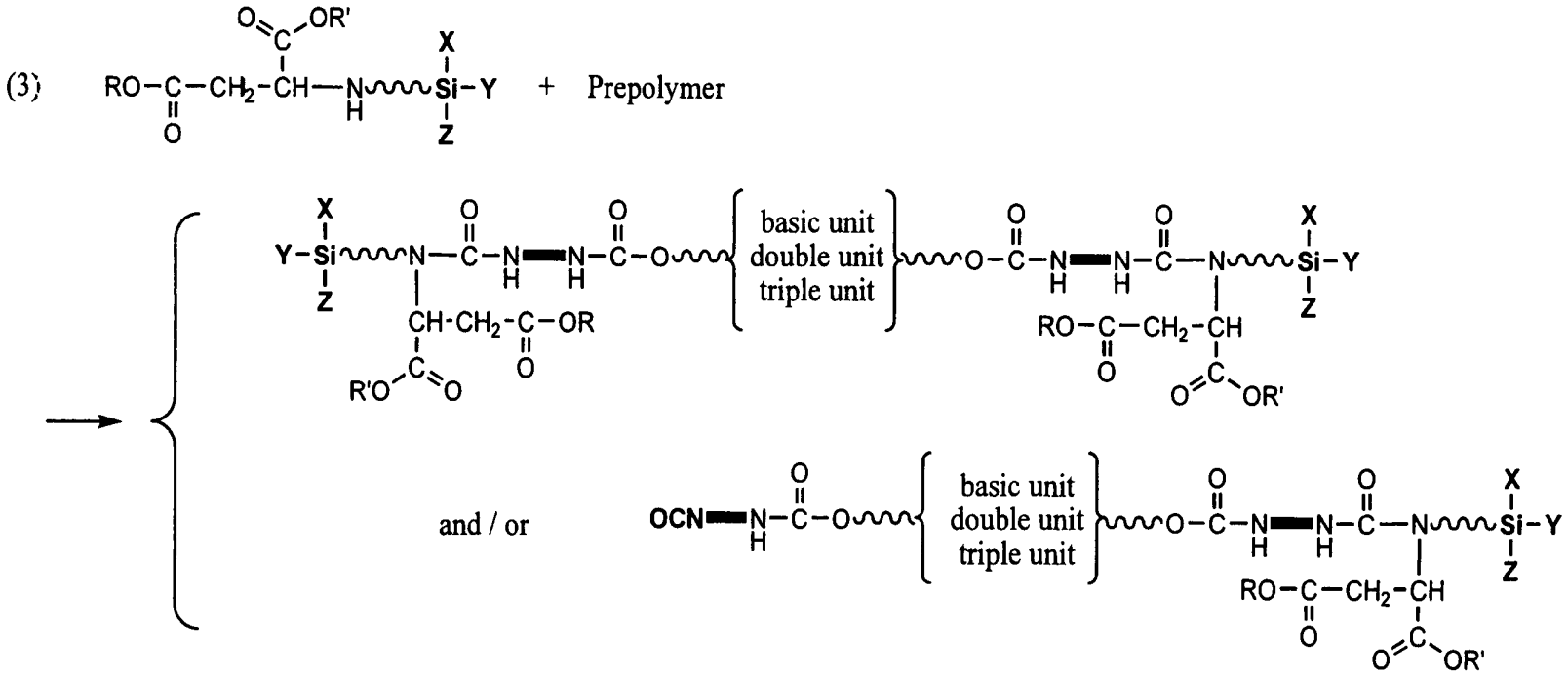
and / or

$OCN-\blacksquare-N(H)-C(=O)-O\sim$ { basic unit, double unit, triple unit } $\sim O-C(=O)-N(H)-\blacksquare-N(H)-C(=O)-N(\sim Si(OR_1)_3)(H_3C-C(R_2)(C(=O)-OR_4))$

Zweiner

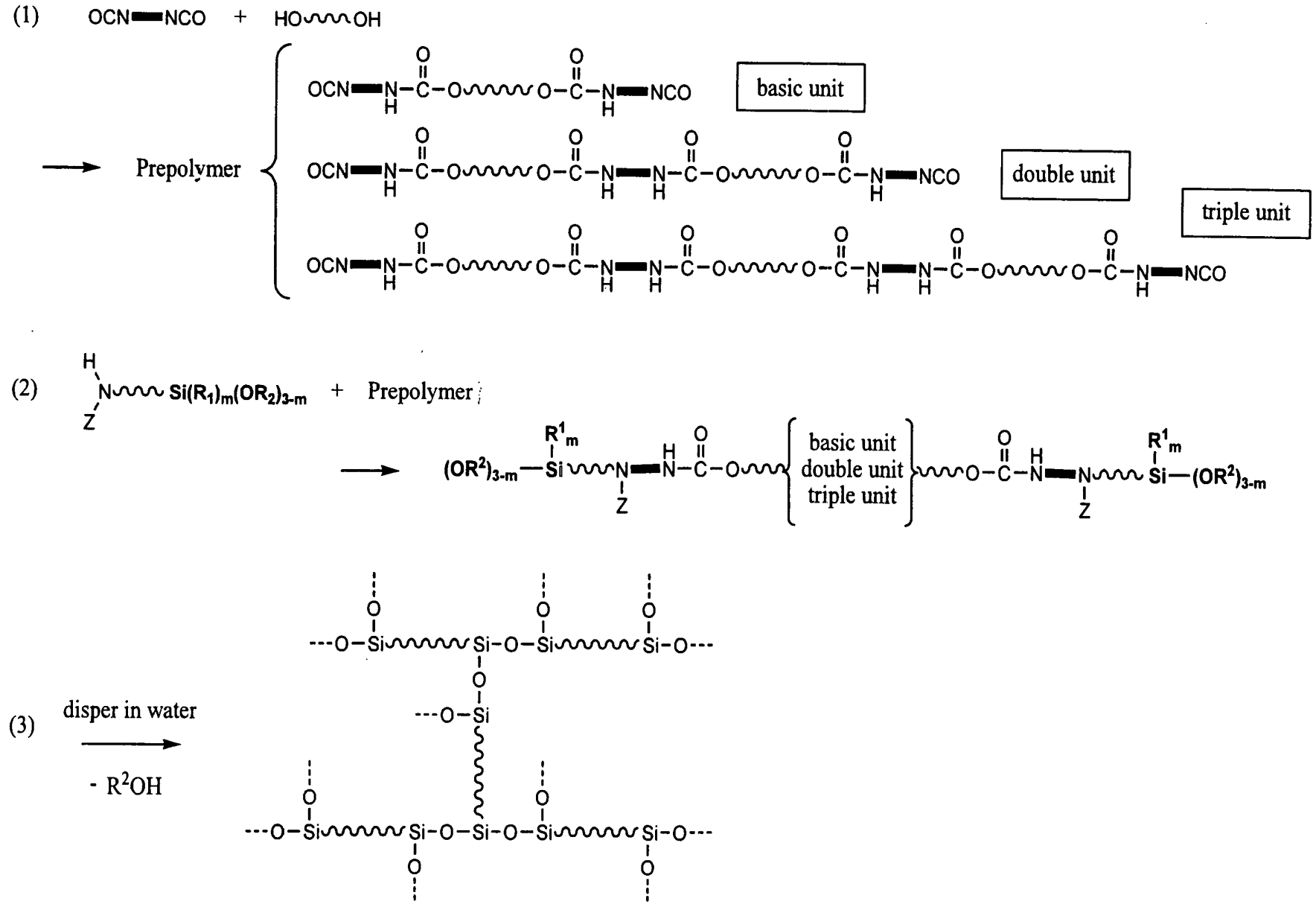
(1) 
OCN NCO + HO OH
Prepolymer
basic unit
double unit
triple unit

(2) 

(3) 
Prepolymer
basic unit
double unit
triple unit
and / or
basic unit
double unit
triple unit

Appendix G

Krafcik



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☑ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☑ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.